

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-231224

(P2002-231224A)

(43) 公開日 平成14年8月16日 (2002.8.16)

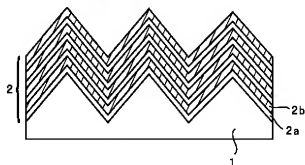
(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/14		C 2 3 C 14/14	G 5 H 0 1 7
	14/34		C 5 H 0 2 9
			V 5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/04		H 0 1 M 4/04	A
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-21728(P2001-21728)	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
(22) 出願日	平成13年 1 月 30 日 (2001. 1. 30)	(72) 発明者	遠藤 浩二 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	岡野 寛 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(74) 代理人	100095382 弁理士 目次 誠 (外 1 名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極及びその製造方法並びにリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極及びその製造方法を得る。

【解決手段】 集電体 1 上に活物質薄膜 2 を堆積して形成したリチウム二次電池用電極であって、活物質薄膜 2 がシリコンと銅の固溶体からなる薄膜であり、かつ銅原子の密度が相対的に高い層 2 a と相対的に低い層 2 b とが交互に繰り返し堆積して形成された薄膜であることを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体上に活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用電極であって、

前記活物質薄膜がシリコンと銅の固溶体からなる薄膜であり、かつ銅原子の密度が相対的に高い層と相対的に低い層とが交互に繰り返して堆積して形成された薄膜であることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項2】 前記活物質薄膜中の前記集電体と接している層が、銅原子の密度が相対的に高い層であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項3】 前記集電体が、銅、ニッケル、ステンレス、タンタル、モリブデン、及びタングステン並びにこれらの合金から選ばれた少なくとも1種の金属箔であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項4】 集電体上に活物質薄膜を堆積して形成するリチウム二次電池用電極の製造方法であって、シリコンと銅の固溶体からなり銅原子の密度が相対的に高い層と、シリコンと銅の固溶体からなり銅原子の密度が相対的に低い層とを交互に繰り返して堆積させて前記活物質薄膜を形成することを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項5】 前記活物質薄膜形成の間前記集電体を相対的に移動させ、銅原子が多く含まれるプラズマ領域で銅原子の密度が相対的に高い層を形成し、銅原子が少ないプラズマ領域で銅原子の密度が相対的に低い層を形成することを特徴とする請求項4に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項6】 シリコンターゲットと銅ターゲットとを並べて配置し、これらのターゲット上を通過するように前記集電体を相対的に移動させながら、これらのターゲットと集電体との間でプラズマを発生させてスパッタリングし、集電体が銅ターゲットに近いところにいる間銅原子の密度が相対的に高い層を形成し、集電体が銅ターゲットから離れている間銅原子の密度が相対的に低い層を形成することを特徴とする請求項4または5に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項7】 請求項1～3のいずれか1項に記載された電極または請求項4～6のいずれか1項に記載された方法により製造された電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用電極及びその製造方法並びにリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、

充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【0003】負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当り及び体積当りともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがゼンライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【0004】これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、銅などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている(Solid State Ionics, 113-115, p57(1998))。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのリチウム(Li)と合金化する金属を負極材料として用いると、リチウムの吸蔵及び放出に伴い、大きな体積膨脹及び収縮が生じ、電極活物質が微粉化し、集電体から脱落するため、十分なサイクル特性が得られないという問題がある。

【0006】本発明の目的は、放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極及びその製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池用電極は、集電体上に活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用電極であり、活物質薄膜がシリコンと銅の固溶体からなる薄膜であり、かつ銅原子の密度が相対的に高い層と相対的に低い層とが交互に繰り返して堆積して形成された薄膜であることを特徴としている。

【0008】本発明における活物質薄膜は、シリコンと銅の固溶体からなる薄膜である。シリコンと銅は、金属間化合物を形成して合金化することが知られているが、本発明における活物質薄膜はこのような金属間化合物ではなく、固溶体を形成している。シリコンは、リチウムと合金化する金属元素であり、銅はリチウムと合金化しない金属元素である。従って、シリコンと銅の固溶体は、シリコン単体に比べ、リチウムの吸蔵量が制限されるため、リチウムを吸蔵した際の体積膨脹が抑制される。

【0009】本発明における活物質薄膜は、シリコンと銅の固溶体からなる薄膜であり、さらに銅原子の密度が相対的に高い層と、相対的に低い層とが交互に繰り返して堆積して形成された薄膜であることを特徴としている。銅原子の密度が相対的に高い層においては、上述のように銅がリチウムと合金化しないため、リチウムの吸蔵量が制限され、体積膨脹が相対的に抑制される。これに対し、銅原子の密度が相対的に低い層では、リチウムの吸蔵量が大きいため、相対的に大きな体積膨脹を示す。本発明では、銅原子の密度が相対的に高い層と相対的に低い層とが繰り返して交互に堆積されているので、充電反応

の際の膨張率の大きな層と小さな層とが交互に繰り返して堆積されている。このため、体積膨張率の大きな層で発生した歪みも、体積膨張率の小さな層で緩和することができる。従って、本発明によれば、充放電反応の際の体積膨張・収縮による応力を緩和することができるので、活物質薄膜の前増や、活物質薄膜の集電体からの剥離を抑制することができ、良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

【0010】銅原子の密度が相対的に高い層と相対的に低い層の繰り返し周期、すなわち各層の厚みは、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。また、銅原子密度が高い層と銅原子密度が低い層における銅原子密度の変動幅は、活物質薄膜全体における銅原子密度（原子%）の平均値の $\pm 5\%$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは平均値の $\pm 5\%$ 以上である。

【0011】本発明において、活物質薄膜中の集電体と接している層は、銅原子の密度が相対的に高い層であることが好ましい。これは、銅原子の密度が高い層は、充放電反応の際の体積膨張率が小さいため、このような層を集電体と接するように設けることにより、集電体との密着性を高めることができる。

【0012】本発明において、活物質薄膜を集電体上に堆積する方法としては、スパッタリング法、CVD法、真空蒸着法、溶射法、モック法等の方法を挙げることができる。これらの中でも、後述するようにスパッタリング法が特に好ましく用いられる。

【0013】本発明で用いられる集電体は、リチウム二次電池用電極に用いることができる集電体であれば特に限定されるものではなく、例えば、銅、ニッケル、ステンレス、タンタル、モリブデン、及びタングステン並びにこれらの合金から選ばれた少なくとも1種の金属箔を用いることができる。

【0014】本発明の製造方法は、集電体上に活物質薄膜を堆積して形成するリチウム二次電池用電極の製造方法であり、シリコンと銅の固溶体からなり銅原子の密度が相対的に高い層と、シリコンと銅の固溶体からなり銅原子の密度が相対的に低い層とを交互に繰り返して堆積させて活物質薄膜を形成することとを特徴としている。

【0015】本発明の製造方法に従う好ましい局面においては、プラズマを発生させて活物質薄膜を集電体上に堆積する。また、活物質薄膜形成の間集電体を相対的に移動させ、銅原子が多く含まれるプラズマ領域と、銅原子が少ないプラズマ領域とを交互に実現させて、活物質薄膜を形成する。具体的には、銅原子が多く含まれるプラズマ領域で銅原子の密度が相対的に高い層を形成し、銅原子が少ないプラズマ領域で銅原子の密度が相対的に低い層を形成する。

【0016】本発明においては、好ましくはスパッタリング法により活物質薄膜を集電体の上に形成する。この場合、シリコンターゲットと銅ターゲットを並べて配置

し、これらのターゲット上を通過するように集電体を相対的に移動させながら、これらのターゲットと集電体との間でプラズマを発生させてスパッタリングし、活物質薄膜を形成することが好ましい。具体的には、集電体が銅ターゲットに近づいている間銅原子の密度が相対的に高い層を形成し、集電体が銅ターゲットから離れている間銅原子の密度が相対的に低い層を形成する。

【0017】上記のスパッタリングによる薄膜形成方法では、シリコンターゲットと銅ターゲットとの間を集電体が往復運動するように集電体を移動させてもよいし、シリコンターゲット及び銅ターゲットをそれぞれ複数並べて配置し、これらのターゲットの上を集電体が一方に順次通過するように移動するようにしてもよい。なお、この場合、並べて配置したターゲットの一端と他方の端の間で往復運動するように集電体を移動させてもよい。

【0018】本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム二次電池用電極または上記本発明の方法により製造されたリチウム二次電池用電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。

【0019】本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$  など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としての $\text{Li}$ 化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保持時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0020】本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 $\text{MnO}_2$  などのリチウムを含有しない金属酸化物が例示される。また、その他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

## 【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

## 【0022】（実験1）

【負極の作製】図1は、スパッタリング法により集電体1の上に活物質薄膜を形成するためのDCマグネトロンスパッタリング装置を示す模式図である。ターゲットとしては、シリコンターゲット3と銅ターゲット4とを並べて配置している。シリコンターゲット3としては、単結晶シリコン（P型、 $1\Omega\text{cm}$ 以下）を用いている。銅ターゲット4としては、銅板を用いている。

【0023】活物質薄膜を形成する際、集電体1は、シリコンターゲット3及び銅ターゲット4の上を矢印で示すように往復して移動する。集電体1の移動方向におけるシリコンターゲット3の幅 $W_1$ は $12.5\text{cm}$ であり、銅ターゲット4の幅 $W_2$ は $2\text{cm}$ である。集電体1の移動速度は $5\text{cm}/\text{分}$ としている。

【0024】集電体1としては、電解銅箔（厚み約 $18\mu\text{m}$ ）を用い、これを上記のように往復運動するホルダーに取付け、移動させている。スパッタリング装置の内部を $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下になるまで真空引きした後、アルゴンガスを導入口から圧力が $0.5\text{Pa}$ になるまで導入する。この状態で、シリコンターゲット3及び銅ターゲット4と、集電体1との間でプラズマ5及び6を発生させ、スパッタリングにより、集電体1の上にシリコンと銅の固溶体からなる薄膜を堆積させる。スパッタリング条件としては、パワー密度： $3\text{W}/\text{cm}^2$ とし、ターゲットと集電体との間の垂直方向の距離は $10\text{cm}$ となるように設定した。

【0025】シリコンターゲット3に近い側で発生するプラズマ5中においては、シリコン原子の密度が相対的に高く、銅原子の密度が相対的に低くなっている。また、銅ターゲット4に近い側で発生するプラズマ6中では、銅原子の密度が相対的に高く、シリコン原子の密度が相対的に低くなっている。このため、集電体1がシリコンターゲット3に近づいている間、すなわち銅ターゲット4から離れている間、銅原子の密度が相対的に低く、シリコン原子の密度が相対的に高い層が形成される。集電体1が、銅ターゲット4に近づいている間、すなわちシリコンターゲット3から離れている間は、銅原子の密度が相対的に高く、シリコン原子の密度が相対的に低い層が形成される。従って、集電体1はシリコンターゲット3と銅ターゲット4との間で往復するように移動させることにより、銅原子の密度が相対的に低く、シリコン原子の密度が相対的に高い層と、銅原子の密度が相対的に高く、シリコン原子の密度が相対的に低い層とが交互に繰り返して堆積される。

【0026】図2は、以上のようにして形成した活物質

薄膜を示す模式的断面図である。図2に示すように、集電体1の上には、銅原子の密度が相対的に高い層2aと、銅原子の密度が相対的に低い層2bが交互に堆積して、活物質薄膜2が形成されている。銅原子の密度が相対的に高い層2a及び銅原子の密度が相対的に低い層2bは、いずれもシリコンと銅の固溶体からなる層である。従って、活物質薄膜2は、シリコンと銅の固溶体からなる薄膜である。なお、活物質薄膜2の厚みは約 $6\mu\text{m}$ であった。

【0027】次に、二次イオン質量分析（SIMS）用の試料として、単結晶シリコンウェハーの上に、上記と同様の薄膜形成条件で、約 $1\mu\text{m}$ の厚みの活物質薄膜を形成した。形成した活物質薄膜の厚み方向の銅濃度分布を、二次イオン質量分析により測定した。図3は、この結果を示す図である。図3から明らかのように、銅濃度の高い領域と銅濃度の低い領域が厚み方向に交互に繰り返されていることがわかる。銅濃度の高い領域では、銅濃度は、 $1\times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ となっており、銅濃度の低い領域では、 $2.5\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ となっており、薄膜全体における銅濃度の平均値は $5\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ となっている。これを原子％に換算すると、銅濃度の高い領域では銅濃度が20原子％となっており、銅濃度の低い領域では銅濃度が5原子％となっており、薄膜全体における銅濃度の平均値は10原子％となっている。従って、原子％で表わした銅濃度の平均値の $-50\%$ から $+100\%$ の範囲で銅濃度が変動していることがわかる。

【0028】以上のようにして電解銅箔の上に活物質薄膜を形成した電極板を、 $2.5\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ の大きさに切り出し、これを $150^\circ\text{C}$ で2時間真空熱処理して負極とした。

【0029】〔正極の作製〕平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ 粉末90重量％と、導電剤としての炭素粉末5重量％と、結着剤としてのポリビニルピロリドン粉末5重量％とを混合し、得られた混合物にN-メチルピロリドンを加えて混練してスラリーを調製した。このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面にドクターブレード法により塗布乾燥した後、 $2.0\text{cm}\times 2.0\text{cm}$ の大きさに切り取り、これを $150^\circ\text{C}$ で2時間真空熱処理して正極とした。

【0030】〔電解液の調製〕エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比3：7で混合した溶媒に対し、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶解して電解液を調製した。

【0031】〔電池の作製〕アルゴンの不活性ガス雰囲気中、上記の負極と上記の正極とをポリエチレン製微多孔膜を介して貼り合わせ、アルミニウム製マニピュレータ材からなる外装体へ挿入した。これに上記の電解液 $500\mu\text{L}$ を注入し、リチウム二次電池を作製した。電池の設計容量は $14\text{mAh}$ であった。

【0032】図4は、作製したリチウム二次電池を示す

平面図である。図4に示すように、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ12を介して、正極11と負極13とが組み合わされて外装体14内に挿入されている。外装体14に挿入した後に、電解液を注入し、外装体14の封止部14aで封止することにより、リチウム二次電池が作製されている。

【0033】図5は、電池内部における電極の組み合わせ状態を示すための断面図である。図5に示すように、セパレータ12を介して正極11と負極13とが対向するように組み合わせられている。正極11においてはアルミニウムからなる正極集電体11bの上に、正極活性物質層11aが設けられており、この正極活性物質層11aがセパレータ12と接している。また、負極13においては、銅からなる負極集電体13bの上に、負極活性物質層13aが設けられており、この負極活性物質層13aがセパレータ12に接している。本実施例において、負極活性物質層13aは、シリコンと銅の固溶体薄膜から形成された層である。

【0034】図4に示すように、正極集電体11bには、外部取り出しのためのアルミニウムからなる正極タブ11cが取り付けられている。また、負極集電体13bにも、外部取り出しのためのニッケルからなる負極タブ13cが取り付けられている。以上のようにして、本発明電池1を作製した。

【0035】〔比較電池の作製〕上記の負極の作製において、シリコンターゲットのみを用いる以外は上記と同様にして負極を作製し、上記と同様にしてリチウム二次電池を作製した。これを比較電池1とする。負極の活性物質層としては、非晶質シリコン薄膜が形成されている。

【0036】〔充放電試験〕以上のようにして作製した本発明電池1及び比較電池1について充放電試験を行った。充電は1.4mAの定電流で4.20Vまで行い、さらに4.20V低電圧充電を0.7mAまで行った。放電は1.4mAの定電流で2.75Vまで行い、これを1サイクルとした。50サイクル後の容量維持率を以下の計算式より求めた。なお、測定は25℃で行った。

【0037】容量維持率(%) = (50サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

表1には、このようにして求めた容量維持率と初期放電容量を示す。

【0038】

【表1】

	初期放電容量 (mAh)	容量維持率(%)
本発明電池1	13.7	90.5
比較電池1	14.1	70.9

【0039】表1に示すように、本発明電池1は、比較電池1よりも初期放電容量において若干低くなっているが、容量維持率が比較電池1よりも高くなっており、良好な充放電サイクルを示すことがわかる。

【0040】〔実験2〕

〔負極の作製〕集電体として電解銅箔に代えて、電解ニッケル箔（厚み約15μm）を用いる以外は、上記実験1の負極の作製と同様にして、集電体上に活性物質層を形成し、負極とした。

【0041】〔正極の作製〕実験1の正極の作製と同様にして、正極を作製した。

【0042】〔電解液の作製〕エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比1:1で混合した溶媒に対して、LiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルに溶解させて電解液を作製した。

【0043】〔電池の作製〕以上のようにして作製した正極及び負極を用いて、図6に示すようリチウム二次電池を作製した。

【0044】図6に示すように、正極21と負極22の間にセパレータ23を配置し、さらに正極21の上にセパレータ23を配置した状態で、これを巻き付け扁平状態にした後、外装体20内に挿入した。次に外装体20内に上記の電解液を注入し、注入後外装体20の開口部20aを封口して、本発明電池2を完成した。

【0045】〔比較電池の作製〕ターゲットとしてシリコンターゲットを用いる以外は、上記と同様にして負極を作製し、比較電池2を作製した。負極の活性物質層としては、非晶質シリコン薄膜が形成されている。

【0046】〔充放電試験〕以上のようにして作製した本発明電池2及び比較電池2について充放電試験を行った。充電の条件は、充電とともに1.40mAの定電流で、4.2Vとなるまで充電した後、2.75Vとなるまで放電し、これを1サイクルとした。以下に示す式より求められる、20サイクル後の容量維持率を求めた。なお、測定は25℃で行った。

【0047】20サイクル後の容量維持率(%) = (20サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

表2には、20サイクル後の容量維持率とともに初期放電容量を示す。

【0048】

【表2】

	初期放電容量 (mAh)	20 サイクル後の容量維持率(%)
本発明電池2	725	98.7
比較電池2	765	22.0

【0049】表2から明らかなように、本発明電池2は、比較電池2に比べ、はるかに良好な容量維持率を示しており、充放電サイクル特性において優れていることがわかる。実験1では、電解銅箔を集電体として用いているので、この電解銅箔からの活物質薄膜への銅の拡散があり、比較電池1においても比較的良好なサイクル特性が得られているものと思われる。実験2では、電解ニッケル箔を用いているので、集電体からの銅の拡散の影響がなく、このため本発明電池2と比較電池2の間でサイクル特性において大きな差が認められたものと思われる。

【0050】図7は、実験2において作製した負極の活物質薄膜を示す走査型電子顕微鏡写真である。下方の白い部分は電解ニッケル箔の表面を示しており、その上にシリコンと銅の固溶体からなる薄膜が形成されている。薄膜においてやや白い部分が銅原子密度が相対的に高い層を示している。図7から明らかなように銅原子密度が相対的に高い層と相対的に低い層とが交互に繰り返し堆積されている。

【0051】図8は、電解ニッケル箔の上に、厚み0.4  $\mu\text{m}$ の銅層を形成した後、この上に上記実験2と同様に、シリコンと銅の固溶体からなる薄膜を形成した場合の走査型電極顕微鏡写真である。図8においても、やや白い部分が銅原子の密度が相対的に高い層である。銅原子密度が相対的に高い層と相対的に低い層とが交互に繰り返し堆積されて薄膜が形成されていることがわかる。なお、図7及び図8の倍率は、20000倍である。

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において用いた薄膜形成装置内

の構成を示す模式図。

【図2】本発明の実施例において作製した活物質薄膜を模式的に示す断面図。

【図3】単結晶シリコンウェハ上に形成した活物質薄膜における厚み方向の銅濃度分布を示す図。

【図4】本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す平面図。

【図5】図4に示すリチウム二次電池における電極の組み合わせ構造を示す断面図。

【図6】本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す分解斜視図。

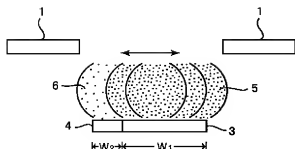
【図7】本発明の実施例において作製した活物質薄膜を示す走査型電子顕微鏡写真。

【図8】本発明の実施例において作製した活物質薄膜を示す走査型電子顕微鏡写真。

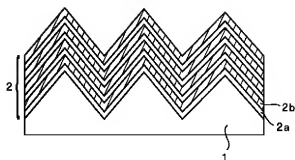
【符号の説明】

- 1…集電体
- 2…シリコンと銅の固溶体からなる活物質薄膜
- 2a…銅原子密度が相対的に高い層
- 2b…銅原子密度が相対的に低い層
- 3…シリコンターゲット
- 4…銅ターゲット
- 5、6…プラズマ
- 11…正極
- 11a…正極活物質層
- 11b…正極集電体
- 11c…正極タブ
- 12…セパレータ
- 13…負極
- 13a…負極活物質層
- 13b…負極集電体
- 13c…負極タブ
- 14…外装体
- 14a…外装体の封止部

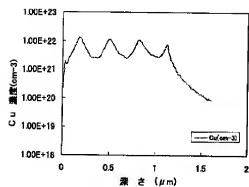
【図1】



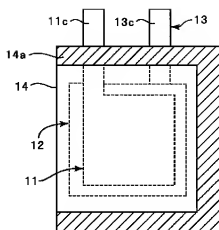
【図2】



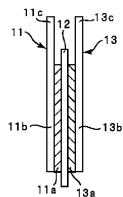
【図3】



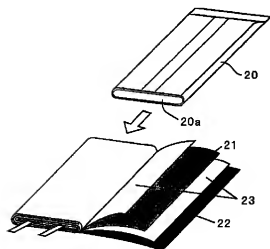
【図4】



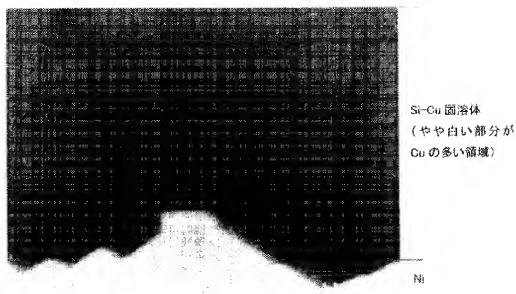
【図5】



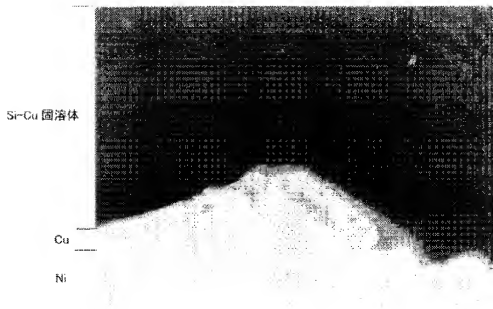
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 01 M 4/38		H 01 M 4/38	Z
4/66		4/66	A
10/40		10/40	Z



(72)発明者 大下 竜司  
 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
 洋電機株式会社内  
 (72)発明者 榎井 久樹  
 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
 洋電機株式会社内

F ターム(参考) 4K029 AA02 BA08 BA35 BB02 BD00  
 CA05 DC03 DC16 DC34 DC39  
 5H017 AA03 AS10 CC01 EE01  
 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL11 AM03  
 AM05 AM07 BJ02 BJ04 BJ12  
 BJ14 CJ24 DJ07 DJ12 EJ01  
 HJ12  
 5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CA09  
 CB11 DA03 DA04 FA08 GA24  
 GA26 GA29

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-231224

(43)Date of publication of application : 16.08.2002

---

(51)Int.Cl. H01M 4/02

C23C 14/14

C23C 14/34

H01M 4/04

H01M 4/38

H01M 4/66

H01M 10/40

---

(21)Application number : 2001-021728 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC  
CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.2001 (72)Inventor : ENDO KOJI

OKANO HIROSHI

OSHITA RYUJI

TARUI HISAKI

-----  
(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY ELECTRODE, ITS MANUFACTURING  
METHOD, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary electrode having high discharge capacity and superior charge/discharge cycle characteristics and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: This lithium secondary battery electrode is formed by stacking active material thin films 2 on a collector 1. This electrode is characterized in that the active material thin film 2 is composed of solid solution between silicone and

copper, and formed by alternately repeatedly stacking a layer 2a whose copper atom density is relatively high on a relatively low layer 2b.

-----  
LEGAL STATUS [Date of request for examination] 18.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 10.01.2007

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The electrode for lithium secondary batteries characterized by being the electrode for lithium secondary batteries which deposited and formed the active material thin film on the charge collector, and being the thin film with which said active material thin film consists of the solid solution of silicon and copper, and being the thin film with which the consistency of a copper atom was relatively formed by a low layer depositing repeatedly by turns relatively [ layer / high ].

[Claim 2] The electrode for lithium secondary batteries according to claim 1 with which the layer which is in contact with said charge collector in said active material thin film is characterized by the consistency of a copper atom being a high layer relatively.

[Claim 3] The electrode for lithium secondary batteries according to claim 1 or 2 with which said charge collector is characterized by being copper, nickel,

stainless steel, a tantalum, molybdenum, and at least one sort of metallic foils chosen as a tungsten list from these alloys.

[Claim 4] The manufacture approach of the electrode for lithium secondary batteries which is the manufacture approach of the electrode for lithium secondary batteries which deposits and forms an active material thin film on a charge collector, and is characterized by consisting of the solid solution of silicon and copper and the consistency of a copper atom serving as a high layer from the solid solution of silicon and copper relatively, and for the consistency of a copper atom repeating a low layer by turns, making it deposit relatively, and forming said active material thin film.

[Claim 5] The manufacture approach of the electrode for lithium secondary batteries according to claim 4 characterized by moving said charge collector relatively during said active material thin film formation, for the consistency of a copper atom forming a high layer relatively in the plasma field in which many copper atoms are contained, and the consistency of a copper atom forming a low layer relatively in a plasma field with few copper atoms.

[Claim 6] Moving said charge collector relatively so that a silicon target and a copper target may be arranged side by side and it may pass through these target top Among these targets and charge collectors, generate the plasma and sputtering is carried out. The manufacture approach of the electrode for lithium

secondary batteries according to claim 4 or 5 characterized by for the consistency of a copper atom forming a high layer relatively while the charge collector is approaching the copper target, and the consistency of a copper atom forming a low layer relatively while the charge collector is separated from the copper target.

[Claim 7] The lithium secondary battery characterized by having the negative electrode which consists of an electrode manufactured by the approach indicated by any 1 term of the electrode indicated by any 1 term of claims 1-3, or claims 4-6, a positive electrode, and nonaqueous electrolyte.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a lithium secondary battery at the electrode for lithium secondary batteries, and its manufacture approach list.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, cell properties, such as charge and discharge voltage, a charge-and-discharge cycle-life property, and a

preservation property, are greatly influenced with the electrode with which the lithium secondary battery with which researches and developments are done briskly is used. From this, improvement in a cell property is achieved by improving an electrode active material.

[0003] Although per weight and per volume could constitute the cell of a high energy density when the lithium metal was used as a negative-electrode active material, the lithium deposited in the shape of a dendrite at the time of charge, and there was a problem of causing an internal short circuit.

[0004] On the other hand, the lithium secondary battery using a lithium, the aluminum to alloy, silicon, tin, etc. as an electrode is electrochemically reported in the case of charge (Solid State Ionics, 113-115, p57 (1998)). [0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when these lithiums (Li) and the metal to alloy are used as a negative-electrode ingredient, a big cubical expansion and contraction arise with the occlusion of a lithium, and emission, and since an electrode active material carries out pulverization and is desorbed from a charge collector, there is a problem that sufficient cycle property is not acquired.

[0006] The purpose of this invention has a high discharge capacity, and it is to offer the electrode for lithium secondary batteries excellent in the charge-and-discharge cycle property, and its manufacture approach.



[0007]

[Means for Solving the Problem] The electrode for lithium secondary batteries of this invention is characterized by being the electrode for lithium secondary batteries which deposited and formed the active material thin film on the charge collector, and being the thin film with which an active material thin film consists of the solid solution of silicon and copper, and the consistency of a copper atom being the thin film with which the low layer was formed by depositing repeatedly by turns relatively [ layer / high ] relatively.

[0008] The active material thin film in this invention is a thin film which consists of the solid solution of silicon and copper. Although it is known that silicon and copper will form and alloy an intermetallic compound, the active material thin film in this invention forms such an intermetallic compound not the solid solution. Silicon is a lithium and a metallic element to alloy and copper is a lithium and a metallic element which is not alloyed. Therefore, the cubical expansion at the time of the solid solution of silicon and copper carrying out occlusion of the lithium, since the amount of occlusion of a lithium is restricted compared with a silicon simple substance is controlled.

[0009] The active material thin film in this invention is a thin film which consists of the solid solution of silicon and copper, and the consistency of a copper atom is further characterized by the high layer and being the thin film formed by a low

layer depositing repeatedly by turns relatively relatively. In order that copper may not alloy [ the consistency of a copper atom ] with a lithium as mentioned above in a high layer relatively, the amount of occlusion of a lithium is restricted and cubical expansion is controlled relatively. On the other hand, in a low layer, since the amount of occlusion of a lithium is large, the consistency of a copper atom shows a big cubical expansion relatively. In this invention, since the low layer has deposited [ the consistency of a copper atom ] by turns repeatedly relatively [ layer / high ] relatively, the layer with the big expansion coefficient in the case of a charge reaction and the small layer have deposited repeatedly by turns. For this reason, distortion generated in the layer with a big coefficient of cubical expansion can be eased in a layer with a small coefficient of cubical expansion. Therefore, according to this invention, since the stress by the cubical expansion and contraction in the case of a charge-and-discharge reaction can be eased, the exfoliation from collapse of an active material thin film and the charge collector of an active material thin film can be controlled, and a good charge-and-discharge cycle property can be acquired.

[0010] As for the low repeat period of a layer, i.e., the thickness of each class, it is desirable that the consistency of a copper atom is within the limits of 0.1-3 micrometers relatively [ layer / high ] relatively. Moreover, it is desirable still more desirable that it is \*\*5% or more of the average of the copper atom consistency

(atomic %) in the whole active material thin film, and the range of fluctuation of the copper atom consistency in a layer with a high copper atom consistency and a layer with a low copper atom consistency is \*\*50% or more of the average.

[0011] As for the layer which is in contact with the charge collector in an active material thin film, in this invention, it is desirable that the consistency of a copper atom is a high layer relatively. Since the layer with the consistency of a copper atom high [ this ] has the small coefficient of cubical expansion in the case of a charge-and-discharge reaction, it can raise adhesion with a charge collector by preparing such a layer so that a charge collector may be touched.

[0012] In this invention, approaches, such as the sputtering method, a CVD method, a vacuum deposition method, a spraying process, and plating, can be mentioned as an approach of depositing an active material thin film on a charge collector. Also in these, the sputtering method is especially used preferably so that it may mention later.

[0013] Especially if the charge collector used by this invention is a charge collector which can be used for the electrode for lithium secondary batteries, it is not limited, and at least one sort of metallic foils chosen as copper, nickel, stainless steel, a tantalum, molybdenum, and a tungsten list from these alloys can be used for it.

[0014] The manufacture approach of this invention is the manufacture approach

of the electrode for lithium secondary batteries which deposits and forms an active material thin film on a charge collector, and is characterized by consisting of the solid solution of silicon and copper and the consistency of a copper atom serving as a high layer from the solid solution of silicon and copper relatively, and for the consistency of a copper atom repeating a low layer by turns, making it deposit relatively, and forming an active material thin film.

[0015] In the desirable aspect of affairs of following the manufacture approach of this invention, the plasma is generated and an active material thin film is deposited on a charge collector. Moreover, the charge collector between active material thin film formation is moved relatively, the plasma field where many copper atoms are contained, and a plasma field with few copper atoms are realized by turns, and an active material thin film is formed. The consistency of a copper atom specifically forms a high layer relatively in the plasma field in which many copper atoms are contained, and the consistency of a copper atom forms a low layer relatively in a PURAZU field with few copper atoms.

[0016] In this invention, an active material thin film is preferably formed on a charge collector by the sputtering method. In this case, it is desirable to arrange a silicon target and a copper target side by side, to generate the plasma among these targets and charge collectors, moving a charge collector relatively so that it may pass through these target top, to carry out sputtering, and to form an

active material thin film. While the charge collector is approaching the copper target, the consistency of a copper atom specifically forms a high layer relatively, and while the charge collector is separated from the copper target, the consistency of a copper atom forms a low layer relatively.

[0017] A charge collector may be moved so that a charge collector may reciprocate between a silicon target and copper targets, and a silicon target and a copper target are arranged [ two or more ], respectively, and you may make it move by the thin film formation approach by the above-mentioned sputtering, so that a charge collector may carry out sequential passage of these target top in an one direction. In addition, a charge collector may be moved so that it may reciprocate between the one side edge of the target put in order and arranged in this case, and an another side edge.

[0018] The lithium secondary battery of this invention is characterized by having the negative electrode which consists of an electrode for lithium secondary batteries manufactured by the approach of the electrode for lithium secondary batteries of above-mentioned this invention, or above-mentioned this invention, a positive electrode, and nonaqueous electrolyte.

[0019] Although especially the solvent of the electrolyte used for the lithium secondary battery of this invention is not limited, the mixed solvent of annular carbonate, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, and butylene

carbonate, and chain-like carbonate, such as dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, and diethyl carbonate, is illustrated. Moreover, the mixed solvent of said annular carbonate and ether system solvents, such as 1, 2-dimethoxyethane, 1, and 2-diethoxy ethane, is also illustrated. moreover -- as an electrolytic solute --  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ , and  $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$  etc. -- and those mixture is illustrated. Furthermore, inorganic solid electrolytes, such as a gel polymer electrolyte which sank the electrolytic solution into polymer electrolytes, such as polyethylene oxide, a polyacrylonitrile, and polyvinylidene fluoride, and  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ , are illustrated as an electrolyte. The electrolyte of the lithium secondary battery of this invention can be used without constraint, unless Li compound as a solute which makes ion conductivity discover, and the solvent which dissolves and holds this decompose on the electrical potential difference at the time of charge of a cell, discharge, or preservation.

[0020] as the positive active material of the lithium secondary battery of this invention --  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.5}\text{nickel}_{0.5}\text{O}_2$ , and  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  etc. -- lithium content transition-metals oxide and  $\text{MnO}_2$  etc. -- the metallic oxide which does not contain the lithium is illustrated. Moreover, in addition to this, if it is the matter electrochemically inserted and

desorbed from a lithium, it can use without a limit.

[0021]

[Embodiment of the Invention] It is possible to change this invention suitably in the range which is not limited to the following examples at all and does not change the summary, and to carry out hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example.

[0022] (Experiment 1)

[Production of negative electrode] drawing 1 is the mimetic diagram showing DC magnetron sputtering system for forming an active material thin film on a charge collector 1 by the sputtering method. If a target is carried out, the silicon target 3 and the copper target 4 are arranged side by side. As a silicon target 3, single crystal silicon (P type and below 1-ohmcm) is used. The copper plate is used as a copper target 4.

[0023] In case an active material thin film is formed, it goes and a charge collector 1 moves in the silicon target 3 and copper target 4 top, as an arrow head shows. The width of face W1 of the silicon target 3 in the migration direction of a charge collector 1 is 12.5cm, and the width of face W2 of the copper target 4 is 2cm. Passing speed of a charge collector 1 is considered as a part for 5cm/.

[0024] This is attached and moved to the electrode holder which reciprocates as

mentioned above, using electrolytic copper foil (thickness of about 18 micrometers) as a charge collector 1. After carrying out vacuum suction of the interior of a sputtering system until it is set to  $1 \times 10^{-3}$  or less Pa, argon gas is introduced until a pressure is set to 0.5Pa from an inlet. Plasma 5 and 6 is generated between a silicon target 3 and the copper target 4, and a charge collector 1, and the thin film which consists of the solid solution of silicon and copper is made to deposit on a charge collector 1 by sputtering in this condition. As sputtering conditions, it considered as power density:3 W/cm<sup>2</sup>, and the distance of the perpendicular direction between a target and a charge collector was set up so that it might be set to 10cm.

[0025] Into the plasma 5 generated in the side near a silicon target 3, the consistency of a silicon atom is relatively high and the consistency of a copper atom is low relatively. Moreover, in the plasma 6 generated in the side near the copper target 4, the consistency of a copper atom is relatively high and the consistency of a silicon atom is low relatively. For this reason, while the charge collector 1 is approaching the silicon target 3 (i.e., while it is separated from the copper target 4), the consistency of a copper atom is relatively low and a high layer is relatively formed for the consistency of a silicon atom. While the charge collector 1 is approaching the copper target 4 (i.e., while it is separated from the silicon target 3), the consistency of a copper atom is relatively high and a low



layer is relatively formed for the consistency of a silicon atom. Therefore, by making it move so that it may go and come back to a charge collector 1 between a silicon target 3 and the copper target 4, the consistency of a copper atom is relatively low, a high layer and the consistency of a copper atom have the relatively high consistency of a silicon atom relatively, and a low layer deposits [ the consistency of a silicon atom ] repeatedly by turns relatively.

[0026] Drawing 2 is the typical sectional view showing the active material thin film formed as mentioned above. As shown in drawing 2 , on the charge collector 1, low layer 2b deposits [ the consistency of a copper atom / high layer 2a and the consistency of a copper atom ] by turns relatively, and the active material thin film 2 is formed. Each low layer 2b is a layer which the consistency of high layer 2a and a copper atom becomes [ the consistency of a copper atom ] from the solid solution of silicon and copper relatively. Therefore, the active material thin film 2 is a thin film which consists of the solid solution of silicon and copper. In addition, the thickness of the active material thin film 2 was about 6 micrometers.

[0027] Next, the active material thin film with a thickness of about 1 micrometer was formed on the same thin film formation conditions as the above on the single crystal silicon wafer as a sample for secondary ion mass spectroscopy (SIMS). Copper concentration distribution of the thickness direction of the formed active material thin film was measured by secondary ion mass

spectroscopy. Drawing 3 is drawing showing this result. It turns out that the field where copper concentration is high, and the field where copper concentration is low are repeated by turns in the thickness direction so that clearly from drawing 3 . In the field where copper concentration is high, copper concentration is  $1 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ , in the field where copper concentration is low, it is  $2.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  and the average of the copper concentration in the whole thin film has become  $5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ . If this is converted into atomic %, in the field where copper concentration is high, copper concentration is 20 atom %, in the field where copper concentration is low, copper concentration is pentatomic % and the average of the copper concentration in the whole thin film has become 10 atom %. Therefore, it turns out that copper concentration is changed in -50 to +100% of range of the average of copper concentration expressed with atomic %.

[0028] The electrode plate which formed the active material thin film on electrolytic copper foil as mentioned above was cut down in  $2.5 \text{cm} \times 2.5 \text{cm}$  magnitude, vacuum heat treatment of this was carried out at 150 degrees C for 2 hours, and it considered as the negative electrode.

[0029]  $\text{LiCoO}_2$  with a [production of positive electrode] mean particle diameter of 10 micrometers 90 % of the weight of powder, 5 % of the weight of carbon powder as an electric conduction agent, and 5 % of the weight of polyvinylidene

fluoride powder as a binder were mixed, N-methyl pyrrolidone was added and kneaded into the obtained mixture, and the slurry was produced. After applying this slurry to one side of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers with the doctor blade method and drying, it cut off in 2.0cmx2.0cm magnitude, vacuum heat treatment of this was carried out at 150 degrees C for 2 hours, and it considered as the positive electrode.

[0030] To the solvent which mixed [preparation of the electrolytic solution] ethylene carbonate (EC), and diethyl carbonate (DEC) by the volume ratio 3:7, one mol /of LiPF<sub>6</sub>(s) was dissolved in, and the electrolytic solution was prepared.

[0031] In the inert gas ambient atmosphere of [production of cell] argon, the above-mentioned negative electrode and the above-mentioned positive electrode were inserted in the sheathing object which consists of lamination and a laminate material made from aluminum through the fine porosity film made from polyethylene. The 500micro of the above-mentioned electrolytic solutions was poured into this, and the lithium secondary battery was produced. The design capacity of a cell was 14mAh(s).

[0032] Drawing 4 is the top view showing the produced lithium secondary battery. As shown in drawing 4 , through the separator 12 which consists of fine porosity film made from polyethylene, a positive electrode 11 and a negative electrode 13 are put together, and it is inserted into the sheathing object 14. After inserting in

the sheathing object 14, the electrolytic solution is poured in and the lithium secondary battery is produced by closing by closure section 14a of the sheathing object 14.

[0033] Drawing 5 is a sectional view to show the combination condition of the electrode in the interior of a cell. As shown in drawing 5, it is combined so that a positive electrode 11 and a negative electrode 13 may counter through a separator 12. On positive-electrode charge collector 11b which consists of aluminum in a positive electrode 11, positive-active-material layer 11a is prepared, and this positive-active-material layer 11a is in contact with the separator 12. Moreover, in the negative electrode 13, negative-electrode active material layer 13a is prepared on negative-electrode charge collector 13b which consists of copper, and this negative-electrode active material layer 13a is in contact with the separator 12. In this example, negative-electrode active material layer 13a is the layer formed from the solid-solution thin film of silicon and copper.

[0034] As shown in drawing 4, positive-electrode tab 11c which consists of aluminum for external ejection is attached in positive-electrode charge collector 11b. Moreover, negative-electrode tab 13c set also to negative-electrode charge collector 13b from the nickel for external ejection is attached. this invention cell 1 was produced as mentioned above.

[0035] In production of the negative electrode of [production of comparison cell] above, except using only a silicon target, the negative electrode was produced like the above and the lithium secondary battery was produced like the above. Let this be the comparison cell 1. The amorphous silicon thin film is formed as an active material thin film of a negative electrode.

[0036] [Charge and discharge test] The charge and discharge test was performed about this invention cell 1 and the comparison cell 1 which were produced as mentioned above. Charge was performed to 4.20V by 14mA constant current, and it went 4.20V low-battery charge to the pan to 0.7mA. Discharge was performed to 2.75V by 14mA constant current, and this was made into 1 cycle. It asked for the capacity maintenance factor after 50 cycles from the following formulas. In addition, measurement was performed at 25 degrees C.

[0037] The capacity maintenance factor and initial discharge capacity which carried out in this way and were calculated are shown in capacity maintenance-factor (%) = (discharge capacity of discharge capacity / 1 cycle eye of 50 cycle eye) x100 table 1.

[0038]

[Table 1]

	初期放電容量 (mAh)	容量維持率(%)
本発明電池 1	13.7	90.5
比較電池 1	14.1	70.9

[0039] As shown in Table 1, it turns out that, as for this invention cell 1, a good charge-and-discharge cycle is shown by the capacity maintenance factor being higher than the comparison cell 1 although the twist is also low a little in initial discharge capacity at the comparison cell 1.

[0040] (Experiment 2)

It replaced with electrolytic copper foil as a [production of negative electrode] charge collector, and except using an electrolysis nickel foil (thickness of about 15 micrometers), like production of the negative electrode of the above-mentioned experiment 1, the active material thin film was formed on the charge collector, and it considered as the negative electrode.

[0041] The positive electrode was produced like production of the positive electrode of [production of positive electrode] experiment 1.

[0042] To the solvent which mixed [production of the electrolytic solution] ethylene carbonate (EC), and diethyl carbonate (DEC) by the volume ratio 1:1, LiPF<sub>6</sub> was dissolved [1.] in one mol /, and the electrolytic solution was produced.

[0043] The lithium secondary battery as shown in drawing 6 was produced using the positive electrode and negative electrode which are more than [production of

a cell], and were made and produced.

[0044] As shown in drawing 6 , after twisting this and changing into a flat condition in the condition of having arranged the separator 23 between a positive electrode 21 and a negative electrode 22, and having arranged the separator 23 on a positive electrode 21 further, it inserted into the sheathing object 20. Next, the above-mentioned electrolytic solution was poured in into the sheathing object 20, opening 20a of the sheathing object 20 after impregnation was obturated, and this invention cell 2 was completed.

[0045] Except using a silicon target as a [production of comparison cell] target, the negative electrode was produced like the above and the comparison cell 2 was produced. The amorphous silicon thin film is formed as an active material thin film of a negative electrode.

[0046] [Charge and discharge test] The charge and discharge test was performed about this invention cell 2 and the comparison cell 2 which were produced as mentioned above. After charging until charge and discharge are 140mA constant current and were set to 4.2V, the conditions of charge and discharge discharged until they were set to 2.75V, and made this 1 cycle. It asked for the capacity maintenance factor after 20 cycles called for from the formula shown below. In addition, measurement was performed at 25 degrees C.

[0047] Initial discharge capacity was shown in capacity maintenance-factor (%)

= (discharge capacity of discharge capacity / 1 cycle eye of 20 cycle eye) x100

table 2 after 20 cycles with the capacity maintenance factor after 20 cycles.

[0048]

[Table 2]

	初期放電容量 (mAh)	20 サイクル後の容量維持率 (%)
本発明電池 2	7 2 5	9 8 . 7
比較電池 2	7 6 5	2 2 . 0

[0049] It turns out that this invention cell 2 shows the far good capacity maintenance factor compared with the comparison cell 2, and it excels in a charge-and-discharge cycle property so that clearly from Table 2. In experiment 1, since electrolytic copper foil is used as a charge collector, there is diffusion of the copper to the active material thin film from this electrolytic copper foil, and it is thought that the comparatively good cycle property is acquired also in the comparison cell 1. in experiment 2, it comes out, there is no effect of diffusion of the copper from a charge collector, and it is thought [ which uses the electrolysis nickel foil ] that the big difference was accepted in the cycle property between this invention cell 2 and the comparison cell 2 for this reason.

[0050] Drawing 7 is a scanning electron microscope photograph in which the active material thin film of the negative electrode produced in the experiment 2 is shown. The downward white part shows the front face of an electrolysis nickel



foil, and the thin film which consists of the solid solution of silicon and copper is formed on it. In the thin film, the copper atom consistency shows [ a little white part ] the high layer relatively. The low layer has deposited [ the copper atom consistency / relatively ] repeatedly by turns relatively [ layer / high ] so that clearly from drawing 7 .

[0051] Drawing 8 is a scanning electrode microphotography at the time of forming on this the thin film which consists of the solid solution of silicon and copper like the above-mentioned experiment 2, after forming a copper layer with a thickness of 0.4 micrometers on an electrolysis nickel foil. Also in drawing 8 , a little white part is [ the consistency of a copper atom ] a high layer relatively. It turns out that a low layer deposits [ a copper atom consistency / relatively ] repeatedly by turns relatively [ layer / high ], and the thin film is formed. In addition, it is 20000 times the scale factor of drawing 7 and drawing 8 of this.

[0052]

[Effect of the Invention] According to this invention, discharge capacity is high and can consider as the lithium secondary battery excellent in the charge-and-discharge cycle property.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The mimetic diagram showing the configuration in the thin film deposition system used in the example of this invention.

[Drawing 2] The sectional view showing typically the active material thin film produced in the example of this invention.

[Drawing 3] Drawing showing copper concentration distribution of the thickness direction in the active material thin film formed on the single crystal silicon wafer.

[Drawing 4] The top view showing the lithium secondary battery produced in the example of this invention.

[Drawing 5] The sectional view showing the combination structure of the electrode in the lithium secondary battery shown in drawing 4 .

[Drawing 6] The decomposition perspective view showing the lithium secondary battery produced in the example of this invention.

[Drawing 7] The scanning electron microscope photograph in which the active material thin film produced in the example of this invention is shown.

[Drawing 8] The scanning electron microscope photograph in which the active material thin film produced in the example of this invention is shown.

### [Description of Notations]

1 -- Charge collector

2 -- Active material thin film which consists of the solid solution of silicon and copper

2a -- A copper atom consistency is a high layer relatively.

2b -- A copper atom consistency is a low layer relatively.

3 -- Silicon target

4 -- Copper target

5 6 -- Plasma

11 -- Positive electrode

11a -- Positive-active-material layer

11b -- Positive-electrode charge collector

11c -- Positive-electrode tab

12 -- Separator

13 -- Negative electrode

13a -- Negative-electrode active material layer

13b -- Negative-electrode charge collector

13c -- Negative-electrode tab

14 -- Sheathing object

14a -- The closure section of a sheathing object